

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313664

(P 2 0 0 0 - 3 1 3 6 6 4 A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C04B 35/495

C04B 35/00

J

H01L 41/187

H01L 41/18

101

J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願2000-42095 (P 2000-42095)

(22) 出願日 平成12年 2 月 21 日 (2000. 2. 21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-45856

(32) 優先日 平成11年 2 月 24 日 (1999. 2. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 ▲斎▼藤 康善

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

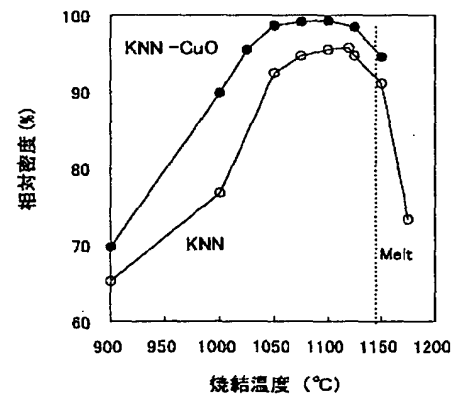
弁理士 上野 登

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物

(57) 【要約】

【課題】 既存の常圧焼結法でもって作製可能な焼結性、経時安定性、温度安定性のよいアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料を提供すること。

【解決手段】 組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ($x=0\sim0.8$) で構成される固溶体に Cu を含有する化合物を Cu の元素量が 0.001~5 モル% となるように添加すると、焼結性がよく圧電特性の高い材料が作製できる。又、別に組成式 $Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}(Nb_{1-z}Ta_z)O_3$ ($x=0.001\sim0.2$, $y=0\sim0.8$, $z=0\sim0.4$) で構成される固溶体に Li 10 モル%、Ta 20 モル% を各々添加すると温度特性の高い材料が作製できる。尚、これらは既存の常圧焼結法をもって作製する。

KNN: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ KNN-CuO: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $(\text{ANbO}_3)_x$ で表される (A: アルカリ金属) 固溶体に Cu、Li、Ta より選択された 1 種又は 2 種以上の物質を添加、及び/又は固溶してなることを特徴とするアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物。

【請求項 2】 前記組成式が $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (但し、 $x=0\sim 0.8$) で表される請求項 1 に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物。

【請求項 3】 前記組成式が $\text{Li}_x(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3$ (但し、 $x=0.001\sim 0.2$, $y=0\sim 0.8$, $z=0\sim 0.4$) で表される請求項 1 に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物。

【請求項 4】 前記 1 種又は 2 種以上の物質が Cu 元素を含む化合物であり、Cu が元素量で 0.001~5 モル%添加、及び/又は固溶してなることを特徴とする請求項 2 に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物。

【請求項 5】 前記 1 種又は 2 種以上の化合物を各々元素量で 0~5 モル%添加することを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニオブ酸系圧電材料組成物に関し、更に詳しくは、自動車用エンジンのノッキングセンサ等に用いられるアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用エンジンのノッキングセンサ等には圧電材料が用いられている。圧電材料は、大きく分類して鉛系物質を含有するものと鉛系物質を含有しないものとに分けられ、これらはその用途に応じて選択して用いられることになる。ところで、既知のように鉛は有害物質であり、この鉛系物質を含有する圧電材料も有害物質を含有することになり、その取扱いや用途等には留意を要することになる。そこで、鉛系物質等の有害物質を含有することなく高特性を備える圧電材料が要求されることになる。

【0003】例えば、前記鉛系物質を含まない圧電材料には、ニオブ酸 (NbO_3) 系の材料に各種の副成分を添加することによって材料の焼結性を高めることによって材料を高密度化させて経時安定性を高めんとするものが知られている。このように焼結性が高まると、材料の成分や相が緻密化し高密度化することができる。そのため、電気機械結合係数や機械的品質係数が比較的高く得られる。又、有害物質を含まないことから安全性が高く、圧電特性及び安定性が高い圧電材料が得られることになる。

【0004】このようなニオブ酸系の材料に添加する副成分には多様なものが用いられる。例えば、特開昭 50-47193 号公報には組成式 $\text{KNbO}_3-\text{NaNbO}_3-\text{LiNbO}_3$ で構成される組成物に酸化マンガンを添加するものが開示され、又、特公昭 60-52098 号公報には、一般式 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ ($0.02\leq x\leq 0.30$) で構成される組成物に酸化アルミニウムを 0.02~2.0 重量%、酸化鉄を 0.001~0.019 重量%の範囲で添加するものが開示されている。これらは、共に材料の焼結性を促進させることによって相対密度を高密度化させ、これによって電気機械結合係数を向上させ機械的強度が大きい材料を得るというものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ニオブ酸系の圧電材料は、優れた特性を有するものの材料の焼結性や高温に対する温度安定性、経過日数に伴う材料特性の低下を示す経時安定性といった安定性に劣る。そのため、材料を再結晶温度以上で成形し且つ加圧する(ホットプレス法)をもって作製される。ホットプレス法は、材料を通常圧力で成形し焼結する、いわゆる常圧焼結法に比べて低温で高密度の焼結体が得られるが、製造コストが高く、又、大きな焼結体を製造できないという問題がある。そのため、ホットプレス法をもって作製した材料は、加圧の作用によって高密度化されるものの、温度安定性や経時安定性については十分なものではなく、又、作製コストが高いといった問題があった。

【0006】そこで本発明の解決しようとする課題は、鉛系材料を含有しないニオブ酸系圧電材料において、その温度特性や経時安定性を向上させるべく置換固溶剤及び/又は添加剤を見出すと共に、その作製方法においては、既存の常圧焼結法でもって作製可能なニオブ酸系圧電材料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために、本発明に係る請求項 1 に記載のニオブ酸系圧電材料組成物は、組成式 $(\text{ANbO}_3)_x$ で表される (A: アルカリ金属) 固溶体に Cu、Li、Ta より選ばれた 1 種又は 2 種以上の物質を添加、及び又は固溶してなることを要旨とするものである。

【0008】この場合に、アルカリ金属としては、請求項 2 に記載のように、K 及び Na を採用し、これらを添加し又は固溶させることが望ましい。かかる場合には、前記固溶体は、組成式 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (但し、 $x=0\sim 0.8$) で表される。

【0009】また、請求項 1 に記載の場合に、請求項 3 に記載の発明のように、アルカリ金属としては、K 及び Na を採用し、これらを添加し又は固溶させることが望ましく、前記選択される物質としては、Li 及び Ta を採用し、これらを添加し又は固溶させることが望まし

い。かかる場合には、前記固溶体は、組成式 $\text{Li}_{1-x-y}(\text{Na}_y)_{1-x}(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_3$ (但し、 $x=0.001\sim0.2$, $y=0\sim0.8$, $z=0\sim0.4$) で表される。Li は焼結する際に液相焼結することから焼結助剤として作用し、又、Ta は固溶体中のドメインに作用してドメインを安定化させると共に誘電損失も安定化する。これらの作用によって特性のよい圧電材料を提供することができる。そして、この場合の Li の添加量は 0.1 モル% 以下でも 20 モル% 以上でも圧電特性を低下させるといった問題があった。よって最適量は 0.1～20 モル% である。

【0010】また、請求項2に記載の場合に、請求項4に記載の発明のように、前記選択される物質としては、Cu 元素を含む化合物を採用し、これを Cu が元素量で 0.001～5 モル% となるように添加し、及び/又は固溶させてもよい。これによって、Cu 元素を含む化合物が固溶体の焼結助剤として作用し相対密度の向上が図れることから、特性のよい材料が得られる。更に、Cu 元素を含む化合物は固溶体中のドメインに作用してドメインを安定させる効果を有することから、経時安定性の向上が図れ、これについても特性のよい圧電材料を提供することができる。但し、この場合に添加する Cu 元素を含む化合物の添加量が 0.001 モル% 以下だと焼結助剤として作用せず、又、5.0 モル% 以上だと特性が低下するといった問題がある。よって、最適量は 0.001～5.0 モル% である。

【0011】更に、請求項3に記載の場合に、別の実施形態として、請求項5に記載のように、前記1種又は2種以上の化合物を、各々、元素量で 0～5 モル% 添加してもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。先ず本発明における試料の製造工程を説明する。尚、製造に用いる焼結法は常圧焼結、加圧焼結のどちらでもよく、加熱方法についても電気炉加熱、マイクロ波加熱、高周波誘導加熱、赤外線加熱等の全ての加熱方法が可能である。又、焼結時の状態についても酸素フロー内、空気中のどちらで行ってもよい。そこで本実施例においては、セラミックス材料を製造するときに用いられる既存の常圧焼結法を用いて酸素フロー（酸素5%～100%）内とした。以下にその実施例及び製造した試料の測定結果から特性について説明す

る。

【0013】（実施例1）組成式 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ ($0\leq x\leq 0.8$) にて構成される基試料に CuO を添加して本発明試料（第一試料：KNN-CuO）を製造した。原材料は純度99%以上の K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Nb_2O_5 の各粉末を $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ の組成式となるように配合し、合計50gの秤量物を得た。そしてアセトンを用いてボールミルで20時間混合し、この混合粉末を乾燥させた後に900℃で5時間仮焼を行い、これを解砕して#60メッシュのふるいにより整粒して $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ の結晶相を有する粉末を作成した。

【0014】次に、前記 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ の結晶粉末1モルに対して0.01モルのCuOを添加し、再度アセトンを用いて再度ボールミルでもって20時間混合及び粉碎し、これを#60メッシュのふるいをもって平均粒径0.3～0.4ミクロンの粉末に粉碎した。この粉碎した粉末にポリビニルブチラールを2重量%加えて乾燥させ、#60メッシュのふるいをもって整粒し、 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ の1軸プレスでもって直径18mm、厚さ約2mmのプレス体を作製した。

【0015】そして前記プレス体を酸素0.3L/minのフロー中において昇温速度5℃/minで600℃まで上昇させて1時間保持し、前記昇温速度と同速度をもって1050℃まで加熱して更に1時間保持した。そして今度は5℃/minで室温（約25℃）まで冷却し焼結体を作製した。次に、この焼結体を厚さ1mm、直径15mmに研削、研磨、加工した後、Au電極をスパッタ法でもって円盤状試料の上下面にコーティングして蒸着し、100℃のシリコンオイル中で3KV/mmの電界を10分間印可して分極処理し圧電性を付与した。こうしてできあがった試料を1時間放置した後、その各種特性を測定した。

【0016】こうして製造した第一試料（KNN-CuO）の分極後1時間経過した段階での測定結果を表1に示し、同試料の分極後28日経過した段階での測定結果を表2に各々示す。又、これらの測定結果の比較対照を行うために、CuOを添加していない1100℃で焼結した基試料（KNN）の測定結果も合わせて示す。

【0017】

【表1】

KNN-CuOの測定結果(分極後1時間)

	本発明品(第一試料)	比較品(基試料)	
試料名	KNN-CuO	KNN	
組成式	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ $+0.01\%CuO$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$	
測定項目			
相対密度(%)	98.8	96.2	★
圧電特性			
電気機械結合係数(kp)	0.389	0.334	★
圧電定数(d31 pm/V)	29.2	37.6	
圧電定数(d33 pm/V)	96.2	115	
圧電定数(g31 $10^{-3}V_m/N$)	13.92	9.90	★
圧電定数(g33 $10^{-3}V_m/N$)	46.1	30.3	★
弾性特性			
機械的品質係数(Qm)	1408.2	100.6	★
誘電特性			
誘電率(E33t)	237	429	← X
誘電損失(tanδ)	0.0045	0.0356	★
相転移温度			
キュリー温度(°C)	415	415	
温度変化率			
誘電率(%/-50~100°C)	27	93	★
抵抗率($\Omega \cdot cm$)	$1.32E+13$	$7.67E+10$	★

(注) ★: CuOにより向上している特性

【0018】

【表2】

KNN-CuOの測定結果(分極後28日)

	本発明品(第一試料)	比較品(基試料)	
試料名	KNN-CuO	KNN	
組成式	$K_{0.9}Na_{0.1}NbO_3$ +0.01%CuO	$K_{0.9}Na_{0.1}NbO_3$	
測定項目			
相対密度(%)	98.8	96.2	★
圧電特性			
電気機械結合係数(kp)	0.377	0.329	★
圧電定数(d31 pm/V)	27.8	38.6	
圧電定数(d33 pm/V)	96.7	115	
圧電定数(g31 10^{-3} Vm/N)	13.59	9.30	★
圧電定数(g33 10^{-3} Vm/N)	46.1	30.3	★
弾性特性			
機械的品質係数(Qm)	1661.9	85.6	★
誘電特性			
誘電率(E33 t)	231	470	
誘電損失(tan δ)	0.0045	0.0890	★
相転移温度			
キュリー温度(°C)	415	415	
温度変化率			
誘電率(%/-50~100°C)	27	93	★
抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.32E+13	7.67E+10	★

(注) ★: CuOにより向上している特性

【0019】測定項目としては、相対密度(%)の他、径方向振動における電気機械結合係数(kp)、機械的品質係数(Qm)、電圧出力圧電係数(g31, g33)、電荷出力圧電係数(d31, d33)、誘電率($\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ (1kHzでの値))、誘電損失(tan δ(1kHzでの値))等を挙げた。

【0020】尚、この試料の測定及び評価には日本電子材料工業会標準規格EMAS-6007の共振反共振法を用いた。尚、強誘電相から常誘電相への相転移温度を示すキュリー温度(キュリー点)は誘電率が最も高いときの温度をもって決定した。又、室温放置における経時安定性は1kHzに対する比誘電率と誘電損失より測定し、抵抗率は2端子I-V法により電圧印加30分後の電流測定値及び電圧値から測定した。

【0021】前記表1に示すように、分極後1時間の第一試料(KNN-CuO)と基試料(KNN)との測定結果を比較すると、本発明品の第一試料によれば、相対密度が上がっている他、圧電特性としての電気機械結合係数(kp)、圧電定数(g31, g33)、弾性特性としての機械的品質係数(Qm)が格段に高い値を示している。又、誘電特性としての誘電損失(tan δ)も少なく、温度変化に対する誘電率(%/-50~100°C)変化が小さく、抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)は高い値を示し

ていることが分かる。

【0022】また、表2に示すように、分極後28日の前記第一試料(KNN-CuO)と基試料(KNN)との測定結果においても表1に示したと同じ測定結果が向上していることが分かる。又、向上した測定結果は分極後28日が経過しても大きな変動が見られないことから、CuOが各々の特性に作用し、更に経時安定性にも作用することが確認された。

【0023】図1は、前記第一試料(KNN-CuO)及び基試料(KNN)における焼結温度と密度の関係を示したグラフである。これによると、第一試料は全ての焼結温度において基材料(KNN)よりも高密度化し、焼結温度1050°C前後~1125°C前後が最も高密度であることが分かる。これはCuOは1025°Cに融点を持つことから1050°C~1125°C前後で液相が生じ、液体流動によって結晶の固相粒子間を埋める(又は置換する)ことによって緻密化し、密度が上昇するためである。このことから、CuOが試料を高密度化する焼結助剤として作用することが確認された。

【0024】図2は、一定温度(室温25°C)下における誘電率の変化を経過日数毎に示したグラフである。このグラフによると基試料(KNN)の誘電率は徐々に値が増加するのに対して、第一試料(KNN-CuO)の

誘電率は、270日にわたってほぼ安定していることが分かる。更に図3に示すように、前記基試料の誘電損失は経過日数に伴って増加するのに対して、前記第一試料は270日にわたって安定化傾向にある。そして又、図4に図示するように、温度変化に対する誘電率変化も第一試料の方が低いことが分かる。

【0025】これは、CuOが試料の結晶中に置換固溶すること及び／或いは粒界にCuOが析出することによって結晶中のドメインをピン止めして固定するように作用するためである。一般にドメインが移動すると誘電損失が大きくなることが知られている。そのため、ドメインを固定することによって誘電損失を安定化すると同時に、機械品質係数(Qm)の向上が図れることになる。又、圧電定数dを変化させることなく誘電率を低下させるため圧電定数gが大きく向上する。このことから、焼結性がよく経過日数に対する経時安定性の高い材料が既存の常圧焼結法をもって得られることが確認された。

【0026】また図示しないが、このCuOの添加量は0.001モル%～5.0モル%の範囲内で添加すると圧電定数gが向上すると共に経時安定性が向上し、中でも0.1モル%～2.0モル%の範囲内では焼結助剤として作用する。但し前記添加量よりも少ない場合には焼結助剤として作用せず、多い場合には特性の低下が見られる。以上により、該酸化銅の添加量は1モル%程度が

適量と思われる。

【0027】次に、組成式 $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$)にて構成される基試料にLiとTaを添加した試料(第二試料)について説明する。

【0028】(実施例2)本実施例2に用いる試料(第二試料:KNN-LT)には、各々純度99%以上の $LiCO_3$ 、 K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を用いる。これらの各粉末を($Li_{0.1}K_{0.45}Na_{0.45}$)($Nb_{0.8}Ta_{0.2}$) O_3 の組成式になるように配合し、合計50gの秤量を得た。そして、前記実施例1に示した製造工程と同様に製造する。焼結は1125℃で行った。尚、この製造工程は実施例1にて既述していることから、その説明については割愛する。

【0029】そして、前記第二試料(KNN-LT)の分極後1時間経過した段階での測定結果を表3に示し、分極後28日経過した段階での測定結果を表4に示す。又同時に、Li及びTaを添加していない1100℃で焼結した基試料(KNN)の測定結果の各々示す。この試料の測定及び評価には、前記実施例1と同様に共振反共振法を用い、キュリー温度については誘電率が最も高い時の温度をもって決定した。

【0030】

【表3】

KNN-LTの測定結果(分極後1時間)

	本発明品(第二試料)	比較品(基試料)
試料名	KNN-LT	KNN
組成式	$\{(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}Li_{0.1}\}$ $(Na_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$
測定項目		
相対密度(%)	99.0	96.2
圧電特性		
電気機械結合係数(kp)	0.307	0.334
圧電定数(d31 pC/V)	36.3	37.6
圧電定数(d33 pC/V)	104	115
圧電定数(g31 $10^{-3}V_m/N$)	6.57	9.90
圧電定数(g33 $10^{-3}V_m/N$)	11.9	30.3
弾性特性		
機械的品質係数(Qm)	273.4	100.6
誘電特性		
誘電率(E33t)	624	429
誘電損失(tanδ)	0.0071	0.0356
相転移温度		
キュリー温度(°C)	380	415
相転移温度(Ortho→Tetra)	なし	210
温度変化率		
誘電率(%/-50~100°C)	10	93
抵抗率($\Omega \cdot cm$)	$3.15E+10$	$7.67E+10$

(注) ★: Li、Taにより向上している特性

← 以下

【0031】

【表4】

KNN-LTの測定結果(分極後28日)

	本発明品(第二試料)	比較品(基試料)
試料名	KNN-LT	KNN
組成式	$[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.1}Li_{0.1}](Na_{0.1}Ta_{0.1})O_3$	$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$
測定項目		
相対密度(%)	99.0	96.2
圧電特性		
電気機械結合係数(kp)	0.290	0.329
圧電定数(d ₃₁ pm/V)	33.4	38.6
圧電定数(d ₃₃ pm/V)	104	115
圧電定数(g ₃₁ 10 ⁻³ Vm/N)	6.23	9.30
圧電定数(g ₃₃ 10 ⁻³ Vm/N)	11.6	30.3
弾性特性		
機械的品質係数(Qm)	360.1	85.6
誘電特性		
誘電率(E33 t)	606	470
誘電損失(tan δ)	0.0070	0.0890
相転移温度		
キュリー温度(°C)	380	415
相転移温度(Ortho→Tetra)	なし	210
温度変化率		
誘電率(%/-50~100°C)	10	93
抵抗率(Ω·cm)	3.15E+10	7.67E+10

(注) ★: Li、Taにより向上している特性

【0032】前記表3に示すように、分極後1時間の第二試料(KNN-LT)と基試料(KNN)との測定結果を比較すると、機械的品質係数(Qm)に向上が見られる他、誘電損失(tan δ)が小さく低損失であり、誘電率の温度変化率が小さくなる(%/-50~100°C)といった温度安定性がよいことが分かる。また表4に示すように、分極後28日経過後の測定結果においても、前記表3に示した測定結果と大差は見られない。よってLi及びTaが温度安定性に作用し、又経時安定性

にも作用することが確認された。

【0033】図5は、前記第二試料(KNN-LT)及び基試料(KNN)における密度と焼結温度の関係を示したグラフである。これによると前記第二試料が高密度化していることが分かる。これは、通常材料の焼結が固相焼結で行われるのに対して、添加したLi酸化物の成分や相が焼結温度の上昇に伴って液相化し、該液相化成分と他材料の液相化せずに固体化した成分や相とが共存して焼結する状態(液相焼結)が生じるためである。これによって材料の高密度化が図れることになる。

【0034】図6は、一定温度(室温25°C)下における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。図示するように、前記第二試料の方が高い誘電率であるものの、その値は日数が245日経過してもほぼ安定した値を有していることから、経時安定性はよいことが確認された。又、図7は、一定温度(室温25°C)下における誘電損失と経過日数の関係を示したグラフである。このグラフによると、第二試料(KNN-LT)は日数が245日の経過に関わらず安定した値を保っていることが分かる。これはTaが結晶中のドメインをピン止めする役割を果たすためである。既述したようにドメインの移動は誘電損失の増加に起因することから、ドメインを固定することによって誘電損失を低くし安定した値が得られる。

【0035】図8は、前記第二試料(KNN-LT)及び基試料(KNN)における誘電率と温度の関係を示したグラフである。図示するように、前記第二試料には中間転移相(210°C前後)がなくなり、ほぼ安定した誘電率が得られることが確認された。これは、Liを5.

0モル%以上添加すると結晶相が斜方晶から正方晶に移るためであり、これによって中間転移相がなくなり温度特性が安定化するものと考察される。同様の高い誘電率温度安定性を有する材料は、Ta量が40モル%以下の組成で得られた。

【0036】また図示しないが、前記Liは添加量0.1モル%~20モル%の間で焼結助剤として作用し材料を高密度化するが、20モル%以上ではLiNbO₃が生じて混合相となることから、圧電特性が低下することが確認されている。

【0037】(実施例3) 本実施例3に用いる試料には、各々純度99%以上のLi₂CO₃、NaHCO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅を用いる。これらの各粉末をLi_x(K_{0.5-x}Na_{0.5+x})_{1-x}(Nb_{1-y}Ta_y)O₃ (但し、x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20; y=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40)の組成式になるように配合し、合計各々50gの秤量を得た。そして、前記実施例1に示した工程と同様に製造する。尚、この製造工程は実施例1にて記述していること

から、その説明については割愛する。比較例として、Li、Taを添加していない基材料(KNN; x=0, y=0)も同様に作製した。

【0038】各々の試料の焼結温度は1025℃~1250℃の間で最大密度になる温度を選んだ。各々の試料は、基材料(KNN)の96.2%を除いて、すべて相対密度98%以上に緻密化している。

【0039】前記、各々の試料の分極後1時間経過した段階での電気機械結合係数(k_p)、圧電d₃₁定数、圧電g₃₁定数の測定結果を図9(a)、(b)、

(c)に示す。また、同時にLi、Taを添加していない基試料(KNN)の測定結果も図9中のLi=0モル%、Ta=0モル%に示した。

【0040】この試料の測定、及び評価には前記実施例1と同様に共振反共振法を用い、キュリー温度については、誘電率が最も高い時の温度をもって決定した。

【0041】図9(a)に示す電気機械結合係数(k_p)については、Li添加量=0~6モル%でTa添加量=10~40モル%の組成領域で基本材料(KNN)よりも高い値となる。最大の値は、Li添加量=4モル%、Ta添加量=20モル%で得られた。この組成の材料を用いることで、基本材料(KNN)を用いた場合よりも電気変換効率の高い圧電トランス素子或いは超音波モータ素子、超音波振動子を作ることができる。

【0042】図9(b)に示す圧電d₃₁定数は、Li添加量=0~6モル%でTa添加量=10~40モル%の組成領域で基本材料(KNN)よりも高い値となる。最大の値はLi添加量=4モル%、Ta添加量=20モル%でd₃₁=95 pC/Vが得られた。圧電d定数は、電荷(或いは電流)検出型回路を用いた場合の、加速度、荷

重、衝撃、ノックセンサなど圧電型センサの出力電圧に比例するので、このLi添加量=0~6モル%でTa添加量=10~40モル%の組成領域の材料を用いることで、基材料(KNN)よりも電荷センサ出力の大きなセンサを作ることができる。

【0043】図9(c)に示す圧電g₃₁定数は、Li添加量=0モル%でTa添加量=10、20モル%の組成、及びLi=2、4モル%でTa添加量=0モル%の組成で基本材料(KNN)よりも高い値となる。最大の値は、Li添加量=2モル%、Ta添加量=0モル%でg₃₁=14.5 x 10⁻³ Vm/Nが得られた。圧電g定数は、電圧検出型回路を用いた場合の、加速度、荷重、衝撃、ノックセンサなど圧電型センサの出力電圧に比例するので、この組成領域の材料を用いることで、基材料(KNN)よりも圧電センサ出力の大きなセンサ部品を作ることができる。

【0044】図10(a)に示すキュリー温度については、各々のLi添加量一定の組成において、キュリー温度は、Ta添加量の増加とともに徐々に低下する。また、Ta添加量一定の組成において、キュリー温度は、Li添加量の増加とともに、徐々に高温となる。キュリー温度が250℃以下の組成領域では、圧電定数の温度安定性が劣化することが確認されている。

【0045】図10(b)に示す誘電率は、Ta=0mol%一定の組成においては、Li=6モル%で最大値=864
Ta=10mol%一定の組成においては、Li=6モル%で最大値=1014
Ta=20mol%一定の組成においては、Li=4モル%で最大値=1204
Ta=30mol%一定の組成においては、Li=2モル%で最大値=1466
Ta=40mol%一定の組成においては、Li=0モル%で最大値=1837
となった。

【0046】図10(c)に示す誘電損失は、Li添加量=0~20mol%でTa添加量=10~40mol%の組成、及びLi=2、4mol%、Ta添加量=0mol%の組成で基本材料(KNN)よりも低い誘電損失の値となる。誘電損失の平方根は、加速度、荷重、衝撃、ノックセンサなど圧電型センサの出力電圧のノイズにほぼ比例するので、この組成領域の材料を用いることで、基材料(KNN)よりもノイズが小さく、S/N比の高い高感度電圧センサを作ることができる。

【0047】以上のことから、Li_x(K_{0.5-x}Na_{0.5+x})_{1-x}(Nb_{1-y}Ta_y)O₃ (ただし、x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20; y=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40)の材料は、キュリー温度が250℃以上で、温度安定性に優れ、かつ基材料(KN

N) よりも圧電 d_{31} 定数、或いは圧電 g_{31} 定数が大きく、かつ誘電損失が小さく、ノイズの少ない、圧電型センサ用材料を製造することができる。

【0048】この組成領域の材料を用いることで、温度安定性に優れ、センサ出力電圧の大きな、電荷検出回路型或いは電圧検出回路型の回路を持つ、圧電材料を検出部に用いた、加速度、荷重、衝撃、ノックセンサなどの圧電型センサを製造することができる。

【0049】本発明は、上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例においてはアルカリ金属系材料として組成式 $(K_x Na_x) NbO_3$ にて構成される材料を用いたが、他材料及びその添加物を変更することも可能である。これによって焼結性及び経時安定性、温度安定性の高い材料を製造することが可能となる。

【0050】

【発明の効果】本発明に係るニオブ酸系圧電材料によれば、組成式 $(ANbO_3)$ で表される (A: アルカリ金属) 固溶体に Cu、Li、Ta より選択された 1 種又は 2 種以上の物質を添加し又は固溶させ、このうち 1 つの実施例として請求項 2 に記載の発明のように、組成式 $K_{1-x} Na_x NbO_3$ (但し、 $x=0\sim 0.8$) で表される固溶体に、請求項 4 に記載のように、Cu 元素を含む化合物を、Cu が元素量で 0.001~5 モル% となるように添加し又は固溶させると、Cu 元素を含む化合物の焼結助剤作用によって材料を高密度化できる。また更に、Cu 元素を含む化合物の置換固溶作用及び/或いは粒界への析出によって誘電損失低下を防ぐことから、経時安定性がよく、優れた圧電特性が得られる。そして、鉛系材料を含有しないことから、安全性が高く且つ高性能を有する材料を製造することが可能となる。

【0051】また、本発明に係る請求項 3 に記載の発明のように、Li 及び Ta を添加することによって、組成式 $Li_x (K_{1-y} Na_y)_{1-x} (Nb_{1-z} Ta_z) O_3$ (但し、 $x=0.001\sim 0.2$, $y=0\sim 0.8$, $z=0\sim 0.4$) で表されるアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物を作製すると、Li が焼結助剤として材料の高密度化に作用し、Ta が固溶体中

のドメインに作用して誘電損失の減少及び誘電損失率の向上が図れるため、請求項 3 に記載のアルカリ金属含有ニオブ酸化物系圧電材料組成物は、経時安定性及び温度安定性に優れた材料となる。そしてこれらも鉛系材料を含有しないことから、広い用途に使用することができる。

【0052】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本実施例 1 における焼結温度と密度の関係を示したグラフである。

【図 2】実施例 1 における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。

【図 3】実施例 1 における誘電損失と経過日数との関係を示したグラフである。

【図 4】実施例 1 における誘電率と温度の関係を示したグラフである。

【図 5】実施例 2 における密度と焼結温度の関係を示したグラフである。

【図 6】実施例 2 における誘電率と経過日数の関係を示したグラフである。

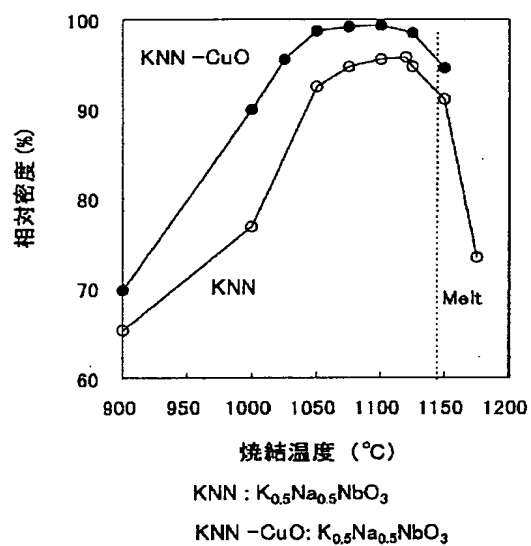
【図 7】実施例 2 における誘電損失と経過日数の関係を示したグラフである。

【図 8】実施例 2 における誘電率と温度の関係を示したグラフである。

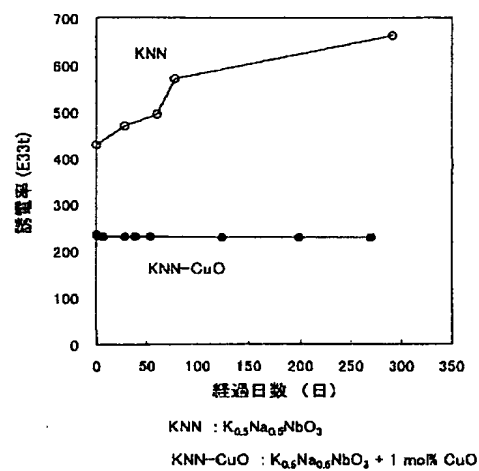
【図 9】(a)、(b)、(c) は、実施例 3 における組成式 $Li_x (K_{0.5} Na_{0.5})_{1-x} (Nb_{1-y} Ta_y) O_3$ (但し、 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$; $y=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$) の Li、Ta の量による圧電特性の変化を示したグラフである。

【図 10】(a)、(b)、(c) は、実施例 3 における組成式 $Li_x (K_{0.5} Na_{0.5})_{1-x} (Nb_{1-y} Ta_y) O_3$ (但し、 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$; $y=0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$) の Li、Ta の量によるキュリー温度、誘電率、誘電損失の変化を示したグラフである。

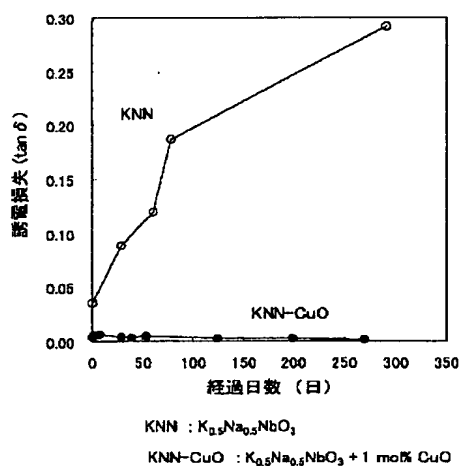
【図 1】



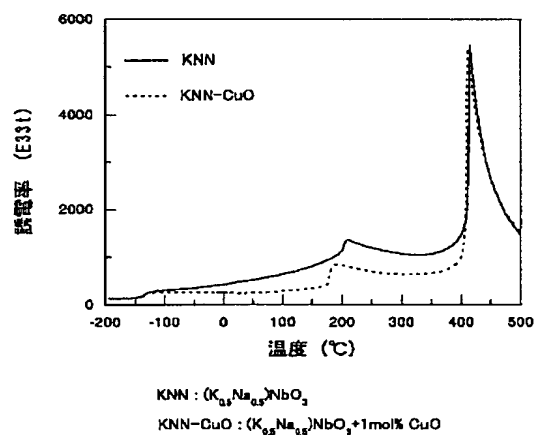
【図 2】



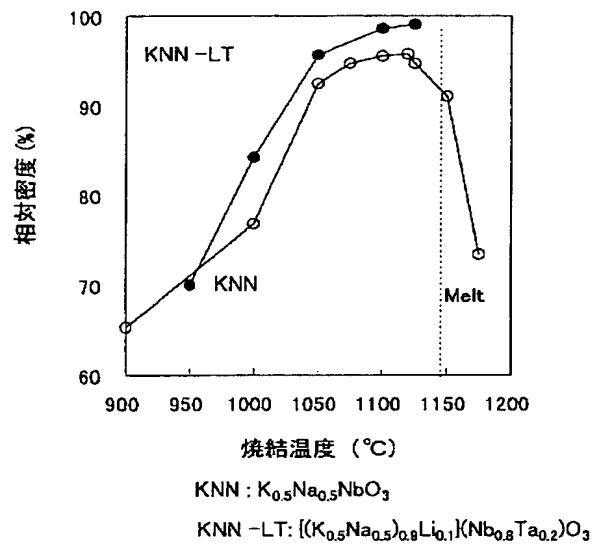
【図 3】



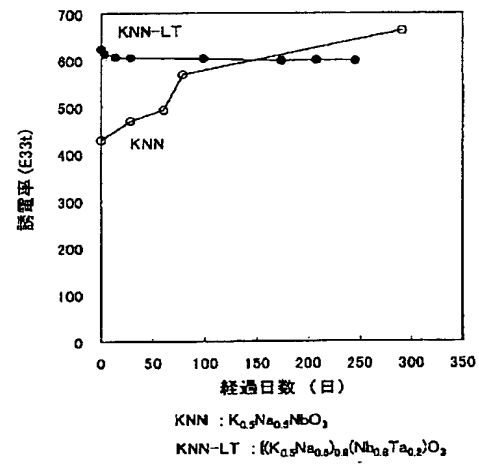
【図 4】



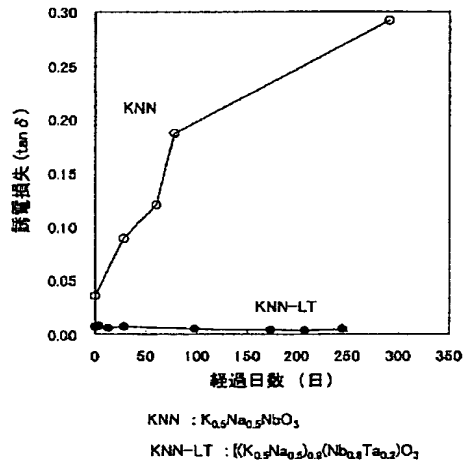
【図 5】



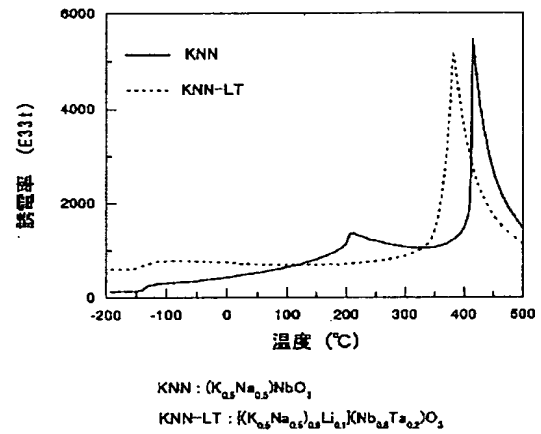
【図 6】



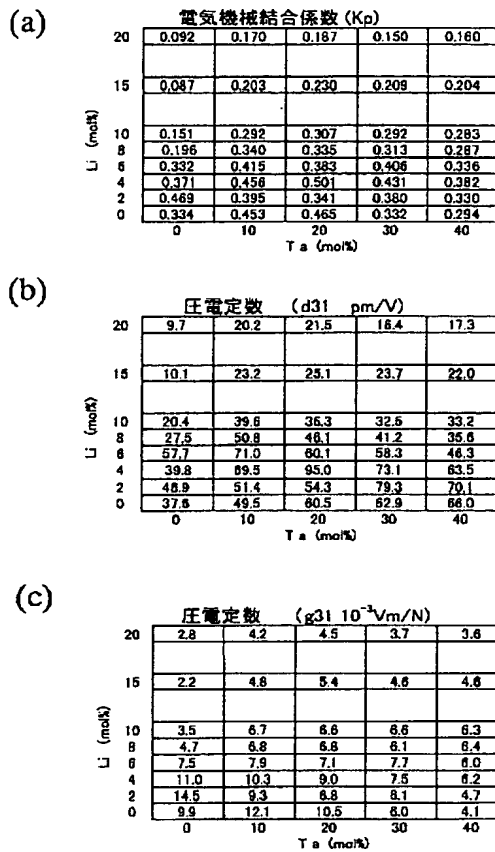
【図 7】



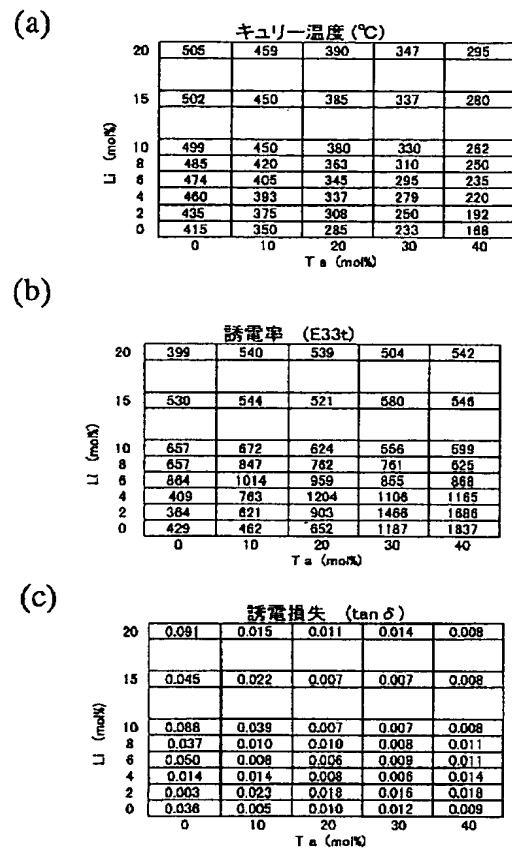
【図 8】



【図 9】



【図 10】



非鉛系 $K_xNa_{1-x}Nb_3Ta_{1-y}O_3$ 圧電セラミックスの作製と評価

(名大院工) ○松原 賢東・坂本 渉・余語 利信・平野 真一

Fabrication and characterization of lead-free $K_xNa_{1-x}Nb_3Ta_{1-y}O_3$ piezoelectric ceramics / O.M. Matubara, W. Sakamoto, T. Yogo and S. Hirano (Nagoya Univ.) / $K_xNa_{1-x}Nb_3O_3$ ceramics, which are hardly sintered, are usually sintered with hot pressing. However, hot pressing has low productivity. In this study, it was revealed that doping of Ta_2O_5 had an effect on improvement of sinterability of ceramics. As increased Ta_2O_5 doping, relative density increased. On the other hand, electromechanical coupling factor k_p and mechanical quality factor (Q_m) decreased with increasing Ta_2O_5 in amount. The maximum value of k_p was 43% with a composition of $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.95}Ta_{0.05}O_3$. In addition, the maximum value of mechanical quality factor (Q_m) was achieved more than 1000 with a composition of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$.

問合せ先: e-mail hirano@apchem.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】現在実用化されている圧電材料はジルコン酸チタン酸鉛(PZT)セラミックスとそれをベースとした多成分系の圧電材料が主流である。PZTセラミックスは圧電体としての性能を最大限に発揮するのに最適な条件を兼ね備えている優れた材料である。しかしながら、PZTは、成分中に揮発性が高く、有害なPbOを含むため、製造時や廃棄時における環境への負荷が懸念され、近年欧米を中心にして規制の対象になりつつある。従って、環境への負荷が少ない非鉛系圧電材料の開発は急務である。現在、非鉛系圧電材料開発の中心は、Bi含有化合物であるが、Bi酸化物もPbOほどではないにしろ揮発性が高く、有害性が懸念されるため、本研究では、PbおよびBiを含有しない圧電材料の開発を目指した。その様な非鉛系材料の中で比較的優れた特性と高いキュリー点を有する難焼結性の $K_xNa_{1-x}Nb_3O_3$ セラミックスを選択し、これに Ta_2O_5 を固溶させることによって焼結性の改善を試みた。

【実験】試料の作製は、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 を原料として通常の固相反応法により行った。原料を所定量秤量し、エタノール中で24h湿式混合した後、850℃で仮焼を行った。更に、組成の局所的な不均一性を改善し、アルカリ炭酸塩が完全に反応するように同条件で2回目の仮焼を行った。仮焼粉は再度24hボールミル粉砕し、CIP成形後、酸素雰囲気中で、1050～1175℃で1～2h焼成して焼結体を得た。得られた焼結体は、直径15mm、厚さ1mmに切削加工して密度測定を行った。電気的特性の評価は、両面を研磨後、550℃でAg電極を焼き付けて、100℃で、3.0kV/mmの電界を30min印加して分極処理を行った後にインピーダンスアナライザーを用いた共振反共振法によって行った。

【結果と考察】 $K_xNa_{1-x}Nb_3O_3$ セラミックスは、 $KNbO_3$ の焼結性が低いために難焼結性であり、一般に緻密な焼結体を得るためには、ホットプレスによる焼結が行われていた。ここでは、 Ta_2O_5 を固溶させることによって焼結性が向上し、ホットプレスを行わなくても約95%の相対密度を有する焼結体を作製できることを見出した。これは Ta_2O_5 の固溶量が増加するにつれて、融点が上昇するために焼結温度域での試料の溶融が抑制される結果と考えられる。逆に電気機械結合係数や機械的品質係数は Ta_2O_5 添加量の増加に伴い減少する傾向であった。 Ta_2O_5 の添加量が2.5mol%の場合に電気機械結合係数は38～43%の極大値を示し、比較的大きな特性を得られることがわかった。また、機械的品質係数は Ta_2O_5 の固溶量が増加するに従って、減少したが、全体に高い値を保っていた。

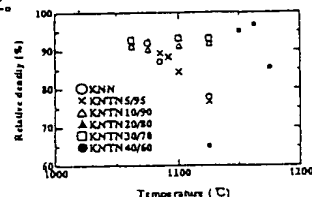


Fig. 1. Sintering temperature dependence of Relative density on $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3Ta_{1-x}O_3$ ceramics.

「2002年年会講演予稿集」

Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, 2002

© 日本セラミックス協会 2002

発行日：2002年3月24日 ISBN 4-931298-33-8 C3058 ¥8000E

発行人：会 長 平井 敏雄

社団法人 日本セラミックス協会

〒169-0073 東京都新宿区百人町2-22-17

電話 03-3362-5232

FAX 03-3362-5714

編集者：日本セラミックス協会行事企画委員会

委員長 向江 和郎

印刷所：小宮山印刷工業株式会社

8T.1350.6T

